

DE L'ACTION DU PHÉNYLSÉNÉVOL

SUR

LES PHÉNOLS ET LES NAPHTOLS

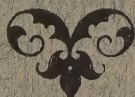
THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

SUSANNE KUNZ

chimiste diplômée



NEUCHÂTEL
IMPRIMERIE CENTRALE S. A.

1931

DE L'ACTION DU PHÉNYLSÉNÉVOL

SUR

LES PHÉNOLS ET LES NAPHTOLS

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

SUSANNE KUNZ
chimiste diplômée



NEUCHÂTEL
IMPRIMERIE CENTRALE S. A.
1931



La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de MM. les Professeurs RIVIER et DE MONTMOLLIN, autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Neuchâtel, octobre 1931.

*Le Doyen,
H. SPINNER.*

DE L'ACTION DU PHÉNYLSÈNEVOL SUR LES PHÉNOLS ET LES NAPHTOLS

PREMIÈRE PARTIE

Ce travail a été exécuté pendant les années 1928 et 1929 au laboratoire de chimie organique de l'Université de Neuchâtel, sous la direction de M. le Dr H. Rivier, professeur. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma profonde reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il m'a témoigné au cours de mes recherches.

Avril 1931.

Susanne KUNZ.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555018_0048

DE L'ACTION DU PHÉNYLSÉNÉVOL SUR LES PHÉNOLS ET LES NAPHTOLS

PREMIÈRE PARTIE

Action du phénylsénévol sur les phénols monoatomiques.

A. Introduction.

L'action du phénylsénévol sur le phénol en l'absence d'agents condensateurs a déjà fait l'objet de plusieurs recherches. Dixon¹, puis Snape², prétendirent d'abord que ces deux corps se combinent à haute température pour former du phényl-thione-carbamate de phényle $C_6H_5NHCSOC_6H_5$. Eckenroth et Kock³ crurent avoir établi que cette addition se produit lentement à la température ordinaire. Plus tard, Orndorff et Richmond⁴ démontrèrent que le corps que les auteurs précédents avaient pris pour du phényl-thione-carbamate de phényle était en réalité de la thiocarbanilide. Ils crurent constater en même temps qu'à la température ordinaire le phénylsénévol est sans action sur le phénol. H. Rivier⁵, ayant préparé le phényl-thione-carbamate de phényle par une autre méthode, répéta à cette occasion les recherches d'Orndorff et Richmond et confirma leurs résultats. Enfin Schneider et Wrede⁶ montrèrent qu'à la température ordinaire le phénylsénévol se combine bien au phénol, mais lentement et très incomplètement (maximum 5 % en sel d'argent, soit environ 3 % en $C_6H_5NHCSOC_6H_5$).

¹ Soc. **57**, 268 (1890).

² Soc. **69**, 98 (1896).

³ B. **27**, 1370 (1894).

⁴ Am. **22**, 471 (1899).

⁵ Bl. [3] **35**, 840 (1906).

⁶ B. **47**, 2038 (1914).

En résumé, le phénylsénévol, en l'absence d'agents condensateurs, se combine lentement et incomplètement au phénol à la température ordinaire pour former du phényl-thioncarbamate de phényle, tandis qu'à haute température on obtient surtout de la thiocarbanilide.

Tust et Gattermann¹ ont trouvé qu'en présence de chlorure d'aluminium anhydre, le phénylsénévol donne avec l'anisol et le phénétol des corps ayant comme formules :



Dès lors, on pouvait supposer qu'en présence de chlorure d'aluminium ou de chlorure de zinc et d'acide chlorhydrique selon la méthode de Hoesch², le phénylsénévol réagirait sur le phénol de la même manière que sur ses éthers.

B. Préparation de la thiocarbanilide et du phénylsénévol.

1. Préparation de la thiocarbanilide.

Pour préparer la thiocarbanilide, j'ai suivi les indications de M. Rivier³. L'aniline est mélangée avec un fort excès de sulfure de carbone (une molécule, soit deux fois la quantité théorique) dans un poudrier à parois épaisses dont le bouchon est muni d'un long tube à dégagement. Le mélange est abandonné à lui-même et, au bout de quelques heures, l'hydrogène sulfuré commence à se dégager. Après quatre à cinq jours, on remarque qu'il se forme des cristaux de thiocarbanilide. La réaction est complète au bout de trois à quatre semaines. Le produit brut est pulvérisé, séché à l'air, et employé tel quel pour la préparation du phénylsénévol.

Pour chaque opération, j'ai employé 500 gr. d'aniline et 250 gr. de sulfure de carbone. Le rendement brut est de 95-98 %.

Si l'on est pressé, on peut chauffer le mélange d'aniline et de sulfure de carbone au bain-marie avec réfrigérant ascendant.

¹ B. **25**, 3528 (1892).

² B. **48**, 1122 (1915).

³ Thèse, Neuchâtel, 1895, p. 75.

2. Préparation du phénylsénévol.

Weith et Merz¹ préparaient le phénylsénévol à partir de la thiocarbanilide qu'ils décomposaient par l'acide chlorhydrique concentré. C'est la méthode que j'ai suivie, mais en employant des quantités relativement petites de thiocarbanilide, car le rendement est mauvais si on emploie de grandes quantités ; il faut chauffer trop longtemps et une partie notable du produit se décompose en aniline, gaz carbonique et hydrogène sulfuré.

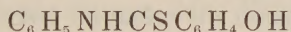
Pour chaque essai, j'ai employé 200 gr. de thiocarbanilide et 800 gr. d'acide chlorhydrique de densité 1,12. Le phénylsénévol est entraîné à la vapeur d'eau, séparé dans un entonnoir à robinet, séché sur du chlorure de calcium anhydre, puis rectifié. E. 219-220°.

Par cette méthode, on obtient, comme produit accessoire, du chlorhydrate de triphényl-guanidine.

200 gr. de thiocarbanilide fournissent 50 à 55 gr. de phénylsénévol.

C. Action du phénylsénévol sur le phénol.

Thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque.



Dans le travail cité plus haut, Tust et Gattermann² obtenaient la thioanilide de l'acide anisique en chauffant au bain-marie, pendant une demi-heure, un mélange d'anisol et de phénylsénévol dissous dans du sulfure de carbone, auquel ils ajoutaient du chlorure d'aluminium anhydre.

Le présent travail a pour but de prouver que cette réaction est très générale, qu'elle se fait avec le phénol lui-même, avec les crésols, avec les phénols polyatomiques et avec les naphthols.

Dans un Erlenmeyer, un mélange de 9^{gr},7 de phénol, 13^{gr},5 de phénylsénévol et 20 gr. de chlorure d'aluminium fut additionné de 30 cc. de sulfure de carbone. Le mélange fut abandonné à lui-même pendant vingt-quatre heures. Après évaporation du sulfure de carbone, la masse visqueuse fut

¹ *Zeitsch. für Ch.*, 1869, 589.

² B. 25, 3525, (1892).

traitée par l'eau froide et le produit cristallisé dans l'acide acétique. On obtient des aiguilles jaunes fondant à 164°.

Afin de voir si le sulfure de carbone avait une utilité quelconque dans la marche de la réaction, j'ai essayé de faire réagir le phénylsénévol sur le phénol à froid, sans dissolvant, en présence de chlorure d'aluminium.

J'ai broyé dans un mortier 9^{gr},4 de phénol, 13^{gr},5 de phénylsénévol avec 20 gr. de chlorure d'aluminium. J'ai laissé reposer pendant vingt-quatre heures, puis ai traité la masse brune par l'eau. Il se forme une huile brune qui, par refroidissement, se prend peu à peu en une masse cristalline brun-jaune. Le produit est cristallisé dans l'acide acétique. On obtient, avec un rendement de 80 %, un corps jaune fondant à 163-164°. Ce corps est la thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque. Il est insoluble dans l'eau et les acides minéraux, soluble dans les alcalis. Pour le purifier, on peut le dissoudre dans une solution à 10 % d'hydroxyde de sodium et le précipiter de la solution alcaline par l'acide chlorhydrique dilué. Il est soluble dans l'alcool, le benzène, le chloroforme, l'éther. Si à sa solution alcaline on ajoute de l'acétate de plomb, il se produit un noircissement qui indique une désulfuration.

Les produits obtenus par les deux méthodes sont identiques. (Point de fusion du mélange 164°.) Dans la suite, j'ai travaillé en l'absence de sulfure de carbone, la réaction marchant tout aussi bien.

0^{gr},2020 subst. ont donné 0^{gr},5065 C O₂ et 0^{gr},0887 H₂ O

0^{gr},1962 subst. ont donné 11,0 cc. N₂ (19°.723 mm.)

0^{gr},1956 subst. ont donné 0^{gr},1999 S O₄ Ba.

0^{gr},2300 subst. ont donné 0^{gr},2336 S O₄ Ba.

C₁₃ H₁₁ O N S (229) Calculé C 68,10 H 4,80 N 6,11 S 14,01 %

Trouvé 68,40 4,88 6,09 14,05 %

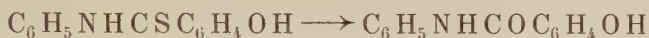
13,96 %

1. Première preuve de la constitution de la thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque.

Désulfuration de la thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque

Dans un essai préliminaire, j'ai constaté que la thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque est désulfurée par une solution alcaline d'hydroxyde de plomb.

Théoriquement, les agents désulfurants (oxydes de mercure et de plomb, solution alcaline d'hydroxyde de plomb) doivent donner l'anilide de l'acide 4-oxy-benzoïque



L'anilide de l'acide 4-oxy-benzoïque étant connue, on pourra identifier ainsi le produit.

1 gr. de thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque fut dissous dans 10 cc. d'hydroxyde de sodium 2n auxquels furent ajoutés 50 cc. environ de solution normale d'acétate de plomb. Le tout fut chauffé au bain-marie pendant une semaine, jusqu'à désulfuration complète. J'ai filtré le sulfure de plomb et, à la solution légèrement jaunâtre, ai ajouté de l'acide acétique. L'anilide est cristallisée dans l'alcool. Paillettes jaunâtres fondant à 194°. Ce corps est l'anilide de l'acide 4-oxy-benzoïque.

Anilide de l'acide 4-oxy-benzoïque.

Pour l'identifier, je l'ai préparée d'après la méthode de Kupferberg¹. On fond 50 parties d'acide 4-oxy-benzoïque avec 34 parties d'aniline. A la masse liquide, on ajoute goutte à goutte 20 parties de trichlorure de phosphore, puis on chauffe jusqu'à disparition de l'acide chlorhydrique.

Le produit est lavé, dissous dans l'hydroxyde de sodium, et l'anilide est précipitée par l'acide chlorhydrique. Cristallisée dans l'alcool, elle fond à 195°. Le mélange des deux produits fond à 195°.

La constitution de la thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque est ainsi établie.

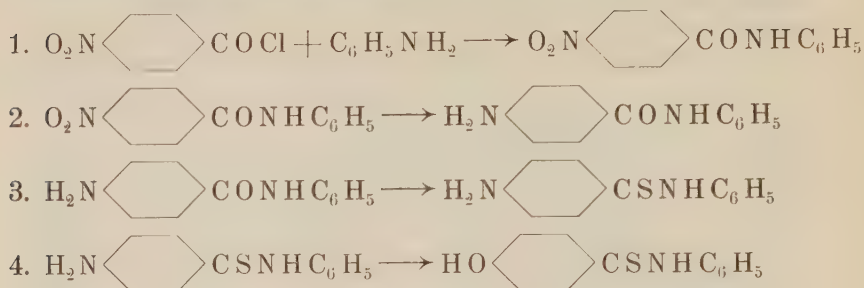
2. Deuxième preuve de la constitution de la thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque.

Une nouvelle preuve de la constitution de la thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque fut donnée en en faisant la synthèse comme suit :

Le chlorure de l'acide 4-nitro-benzoïque réagit avec l'aniline pour donner l'anilide de l'acide 4-nitro-benzoïque que l'on peut réduire en anilide de l'acide 4-amino-benzoïque. Cette anilide peut être sulfurée par le pentasulfure de phos-

¹ J. pr. [2] 16, 444.

phore en thioanilide qui, par diazotation, donnera la thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque.



Préparation de l'acide 4-nitro-benzoïque.

J'ai appliqué la méthode de Schlosser et Skraup¹, qui l'obtiennent par oxydation du 4-nitro-toluène. On chauffe pendant dix-huit heures au réfrigérant ascendant 50 gr. de 4-nitro-toluène, 250 gr. d'acide chromique, 110 gr. d'acide sulfurique concentré, 450 gr. d'eau. A ce moment, le nitro-toluène a complètement disparu, il s'est formé l'acide. Le produit de la réaction est essoré, lavé et cristallisé dans l'acide acétique. Cristaux incolores fondant à 238°. Rendement : 95 %.

Chlorure de l'acide 4-nitro-benzoïque.

Il fut préparé d'après Gevekoht², qui l'obtient en chauffant quelque temps au réfrigérant ascendant des quantités équimoléculaires d'acide 4-nitro-benzoïque et de pentachlorure de phosphore. L'oxychlorure de phosphore est distillé et le chlorure est cristallisé dans la ligroïne. Cristaux incolores, fondant à 75°.

Anilide de l'acide 4-nitro-benzoïque.

Ce corps a été obtenu par Leo³ en chauffant à 250° un mélange d'acide 4-nitro-benzoïque et d'aniline. Barsilowski⁴ chauffait en tube scellé, dans une atmosphère d'anhydride

¹ M. 2 (1881), 519.

² A. 221, 335 (1883).

³ LEO. Vgl. Kékulé, *Chemie der Benzolderivate*, Bd. 302.

⁴ J. 1891, 1044.

carbonique ou d'azote, de la 4-nitro-benz-aldéhyde avec de l'azobenzène.

Je l'ai obtenu, d'une manière très simple, et avec un bon rendement, par la méthode de Schotten-Baumann, en faisant réagir le chlorure de l'acide 4-nitro-benzoïque sur le chlorhydrate d'aniline en présence d'alcali.

6 gr. d'aniline sont dissous dans 250 cc. d'acide chlorhydrique (un volume d'acide concentré pour un volume d'eau). On ajoute 10 gr. de chlorure de l'acide 4-nitro-benzoïque solide et bien pulvérisé, puis une solution à 20 % d'hydroxyde de sodium jusqu'à réaction alcaline et 100 cc. d'alcool. La masse s'échauffe fortement et tout se dissout. Après refroidissement, l'anilide est précipitée par l'acide chlorhydrique dilué. Corps peu soluble dans l'alcool même bouillant, très peu soluble à froid dans le benzène, le toluène, le sulfure de carbone, le chloroforme. Il cristallise le mieux dans le xylène ou l'acide acétique. Cristaux incolores, fondant à 204°. Rendement : 95 %.

Anilide de l'acide 4-amino-benzoïque.

Je n'ai trouvé qu'une référence au sujet de ce corps ¹. Je l'ai obtenu par réduction de l'anilide de l'acide 4-nitro-benzoïque par le chlorure stanneux en solution alcoolique.

25 gr. de chlorure stanneux furent dissous dans 30 cc. d'acide chlorhydrique concentré et additionnés de 50 cc. d'alcool. Cette solution fut ajoutée à une suspension de 8 gr. de nitro-dérivé dans 50 cc. d'alcool. Le tout fut chauffé au bain-marie jusqu'à dissolution complète. La solution fut concentrée et, par refroidissement, le chlorhydrate se sépare. Ce dernier est décomposé à chaud par une solution de carbonate de sodium. Cristallisé dans l'alcool. Cristaux incolores, fondant à 135-136°. Rendement : 70 %.

0gr,0990 de subst. ont donné 12,0 cc. N₂ (19°, 716 mm.)
C₁₃H₁₂O N₂ (212) calculé N 13,21 %
trouvé 13,35 %

Thioanilide de l'acide 4-amino-benzoïque.

Bernthsen¹ et Jacobson² préparaient les thioanilides en fondant les anilides avec du pentasulfure de phosphore. Ils extrayaient les dérivés sulfurés par l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse, les précipitaient par l'acide chlorhydrique et les cristallisaient dans l'alcool. Ils obtenaient ces corps à l'état pur avec un rendement de 40 à 50 %.

Reissert³ a obtenu de meilleurs rendements et des corps plus rapidement purs en faisant agir le pentasulfure de phosphore sur l'anilide en solution dans du xylène.

J'ai suivi ces indications en employant une partie de pentasulfure de phosphore pour deux d'anilide.

Le pentasulfure de phosphore fut ajouté par petites portions à l'anilide de l'acide 4-amino-benzoïque en solution dans du xylène bouillant (10 à 15 %). Après adjonction de tout le pentasulfure de phosphore, j'ai laissé bouillir 15 à 20 minutes. Versé le contenu du ballon dans une capsule recouverte immédiatement d'un verre de montre. Les produits phosphorés restent attachés aux parois du ballon, et dans la capsule cristallisent des lamelles jaunâtres qui, filtrées et cristallisées dans l'alcool, fondent à 155°. Rendement : 60 %. Cette thioanilide, diazotée, copule avec le β -naphtol pour donner un colorant rouge.

0^{gr},2053 de subst. ont donné 0^{gr},2100 SO₄ Ba

0^{gr},1900 de subst. ont donné 0^{gr},1950 SO₄ Ba

C₁₃ H₁₂ N₂ S (228) calculé S 14,0 %

trouvé 14,06 %

14,10 %

Thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque.

La thioanilide de l'acide 4-amino-benzoïque fut dissoute dans l'acide chlorhydrique concentré. Dans cette solution maintenue à 5° environ, j'ai laissé couler une solution refroidie de nitrite de sodium. Le diazoïque fut immédiatement traité par l'eau bouillante et le précipité formé cristallisé dans l'acide acétique. Aiguilles jaunes fondant à 163-164°.

Le corps obtenu par ces différentes opérations est bien la *thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque*. Le mélange fond à 164°.

¹ B. 11, 503 (1878).

² B. 20, 1897 (1887).

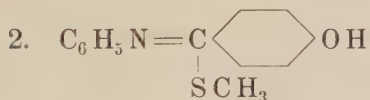
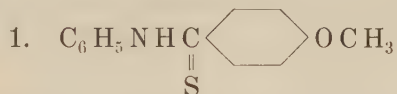
³ B. 37, 3709 (1904).

3. Méthylation de la thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque.

Introduction d'un groupe méthyle.

Thioanilide de l'acide anisique.

Avec une molécule d'iodure de méthyle ou $\frac{1}{2}$ molécule de sulfate de diméthyle, il peut à priori se former trois corps:



Les probabilités sont pour le premier, qui, comme le troisième, doit être jaune, le groupe $\text{C}=\text{S}$ étant un chromophore ; le deuxième doit être incolore.

Le premier est déjà connu ; Tust et Gattermann l'ont obtenu (voir plus haut) par l'action du phénylsénévol sur l'anisol en présence de chlorure d'aluminium ; il sera donc facile à identifier. S'il se formait un des deux autres corps, on le reconnaîtrait par sa décomposition avec les acides ou les alcalis.

Le deuxième donnerait de l'aniline, du méthylmercaptan et de l'acide 4-oxy-benzoïque.

Le troisième donnerait de la monométhylaniline, de l'hydrogène sulfuré et de l'acide 4-oxy-benzoïque.

La méthylation, faite en solution alcaline avec le sulfate de diméthyle, a donné le premier produit, soit la thioanilide de l'acide anisique



Cristaux jaunes fondant à 154° .

Afin de pouvoir prendre un point de fusion du mélange, j'ai préparé ce corps à partir du phénylsénévol et de l'anisol d'après Tust et Gattermann¹.

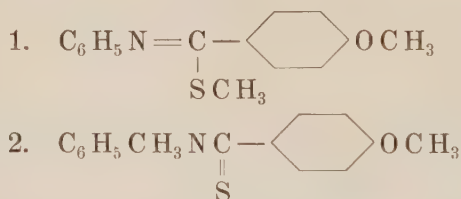
7 gr. de phénylsénévol et 6 gr. d'anisol dissous dans 12 cc. de sulfure de carbone sont additionnés de 8 gr. de chlorure d'aluminium. Le mélange est chauffé au bain-marie pendant une demi-heure, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. Après évaporation du sulfure de carbone, le résidu est traité par l'eau ; il se forme une huile brune qui, par refroidissement, se prend en une masse cristalline jaune qui est recristallisée dans l'alcool. Cristaux jaunes fondant à 154°.

Le mélange des deux corps fond à 154°.

Introduction d'un second groupe méthyle.

Ester S-méthylque de la thioanilide de l'acide anisique.

En méthylant la thioanilide de l'acide anisique, il peut se former :



Le premier doit être incolore, décomposable en aniline, méthylmercaptan et acide anisique.

Le second doit être coloré et décomposable en mono-méthyl-aniline, hydrogène sulfuré et acide anisique.

La thioanilide de l'acide 4-méthoxy-benzoïque, méthylée en solution alcaline, donne un produit blanc qui, cristallisé dans l'alcool, fond à 169-170°.

En le chauffant avec de l'acide chlorhydrique concentré, il se dégage du méthylmercaptan reconnaissable à son odeur désagréable. En évaporant à sec la solution et en traitant le résidu par de l'hydroxyde de sodium, il reste de l'aniline reconnaissable à son odeur et à la coloration vert-bleu obtenue avec le bichromate de potassium et l'acide sulfurique concentré.

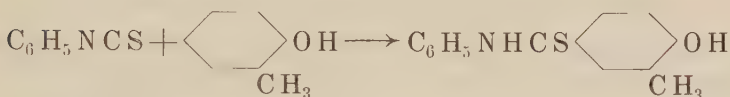
On a donc bien l'éther S-méthylque de la thioanilide de l'acide anisique.

¹ B. 25, 3528 (1892).

D. Action du phénylsénévol sur les crésols.

1. Action du phénylsénévol sur l'ortho-crésol.

Thioanilide de l'acide 4-oxy-3-méthyl-benzoïque.



4 gr. de phénylsénévol et 5 gr. d'ortho-crésol sont broyés dans un mortier avec 10 gr. de chlorure d'aluminium. Après vingt-quatre heures, la masse brun foncé est traitée par l'eau froide et le résidu cristallisé dans l'acide acétique. Cristaux jaunes fondant à 164-165°.

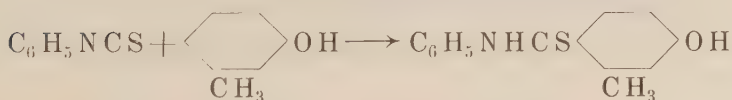
0^{gr},2985 de subst. ont donné 0^{gr},2815 S O₄ Ba

C₁₄ H₁₃ O N S (243) calculé S 13,16 %

trouvé 12,97 %

2. Action du phénylsénévol sur le méta-crésol.

Thioanilide de l'acide 4-oxy-2-méthyl-benzoïque.



4 gr. de phénylsénévol, 4^{gr},5 de méta-crésol, 10 gr. de chlorure d'aluminium sont traités comme précédemment. Le résidu obtenu après traitement par l'eau est dissous dans l'hydroxyde de sodium et la thioanilide précipitée par l'acide acétique dilué. Elle est cristallisée dans l'acide acétique. Cristaux jaunes fondant à 175-176°.

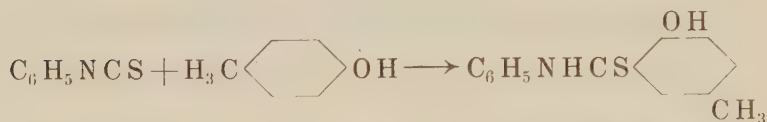
0^{gr},1956 de subst. ont donné 0^{gr},1859 S O₄ Ba

C₁₄ H₁₃ O N S (243) calculé S 13,16 %

trouvé 13,06 %

3. Action du phénylsénévol sur le para-crésol.

Thioanilide de l'acide 2-oxy-5-méthyl-benzoïque.



4 gr. de phénylsénévol, 5 gr. de para-crésol furent traités comme ci-dessus. Cristaux jaunes fondant à 139°.

0^{gr},2157 de subst. ont donné 0^{gr},2040 S O₄ Ba

C₁₄H₁₃ONS (243) calculé S 13,16 %

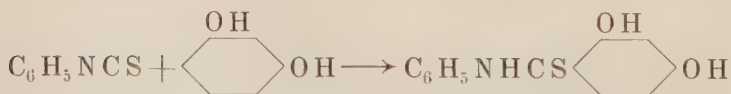
trouvé 13,0 %

DEUXIÈME PARTIE

Action du phénylsénévol sur les phénols polyatomiques.

1. Action du phénylsénévol sur la résorcine.

Thioanilide de l'acide 2-4-dioxy-benzoïque.



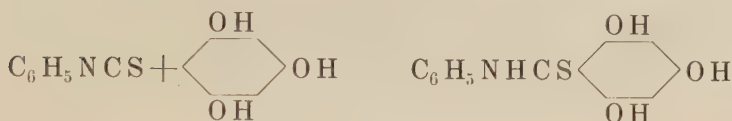
5^{gr},5 de résorcine, 6^{gr},7 de phénylsénévol et 10 gr. de chlorure d'aluminium sont broyés dans un mortier. Après deux jours, la masse est traitée par l'eau glacée, cristallisée dans l'acide acétique. Cristaux jaunes fondant à 175-176°.

Le corps est insoluble dans l'eau et les acides minéraux, soluble dans les alcalis ; facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'acide acétique.

0^{gr},1908 de subst. ont donné 0^{gr},1790 de SO₄ Ba
 0^{gr},1630 de subst. ont donné 0^{gr},1565 de SO₄ Ba
 C₁₃ H₁₁ O₂ N S (245) calculé S 13,06 %
 trouvé 12,9 %
 13,19 %

2. Action du phénylsénévol sur la phloroglucine.

Thioanilide de l'acide 2-4-6-trioxy-benzoïque.



3^{gr},3 de phénylsénévol, 3^{gr},1 de phloroglucine et 10 gr. de chlorure d'aluminium sont broyés dans un mortier. Après deux jours, la masse est traitée par l'eau et le résidu cristallisé dans l'acide acétique. Petites aiguilles jaunes fondant à 160-161°.

0^{gr},2358 de subst. ont donné 0^{gr},2110 de SO₄ Ba
 C₁₃ H₁₁ O₃ N S (261) calculé S 12,26 %
 trouvé 12,24 %

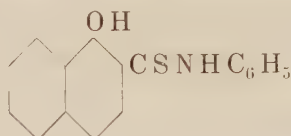
Plusieurs essais furent tentés, en vain, pour condenser le phénylsénévol avec des dérivés nitrés, nitro-benzène, ortho- et para-nitro-phénols. Ces essais furent exécutés d'après la même méthode que les précédents.

TROISIÈME PARTIE

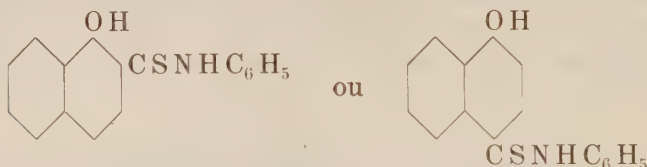
Action du phénylsénévol sur les naphthols.

1. Action du phénylsénévol sur l' α -naphtol.

Thioanilide de l'acide 1-oxy-2-naphtoïque.



Le phénylsénévol, en se condensant avec l' α -naphtol, peut donner un des deux corps suivants :



qui sont inconnus tous les deux.

L'anilide de l'acide 1-oxy-2-naphtoïque seule est connue ; par conséquent, en désulfurant le produit obtenu, on pourra établir sa constitution.

4^{gr},5 de phénylsénévol, 4^{gr},8 d' α -naphtol et 10 gr. de chlorure d'aluminium sont broyés dans un mortier. La masse obtenue est traitée par l'eau et cristallisée dans l'acide acétique. Petits cristaux jaunes fondant à 182-183°. Rendement : 80 %.

Le corps est insoluble dans l'eau et les acides minéraux, soluble dans les hydroxydes alcalins. Il est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme et l'acide acétique. Sa solution alcaline additionnée d'acétate de plomb donne un précipité noir de sulfure de plomb.

0 ^{gr} ,2158 de subst.	ont donné	0 ^{gr} ,1800 de SO ₄ Ba
0 ^{gr} ,2098 de subst.	ont donné	0 ^{gr} ,1740 de SO ₄ Ba
C ₁₇ H ₁₃ O N S (279)	calculé	S 11,47 %
	trouvé	11,5 %
		11,4 %

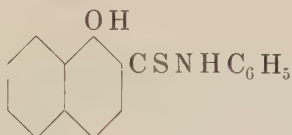
On a donc bien la thioanilide d'un acide oxy-naphtoïque.

Si à la solution alcoolique de cette thioanilide on ajoute de l'oxyde de plomb et que l'on chauffe, il se produit une désulfuration immédiate. On chauffe quelque temps à ébullition, on filtre le sulfure de plomb et on précipite l'anilide par un acide. Elle est cristallisée dans l'alcool. Petites aiguilles légèrement rosées fondant à 153-154°.

Ce corps est l'anilide de l'acide 1-oxy-2-naphtoïque.

Il a été obtenu par Anschütz, Weber et Runkel¹, qui indiquent comme point de fusion 154°.

Par condensation du phénylsénévol avec l' α -naphtol, on obtient donc la thioanilide de l'acide 1-oxy-2-naphtoïque, soit

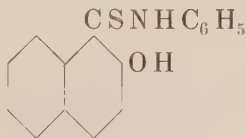


2. Action du phénylsénévol sur le β -naphtol.

Thioanilide de l'acide 2-oxy-1-naphtoïque.

4^{gr},5 de phénylsénévol, 5 gr. de β -naphtol traités avec du chlorure d'aluminium donnent quelques cristaux jaune foncé fondant à 99-100°.

La constitution probable de ce corps est



C'est la thioanilide de l'acide 2-oxy-1-naphtoïque.

0^{gr},2230 de subst. ont donné 0^{gr},1880 de SO₄Ba
 $C_{17}H_{13}ONS$ (279) calculé S 11,47 %
 trouvé 11,57 %

¹ A. 346, 363 (1906).

Note complémentaire.

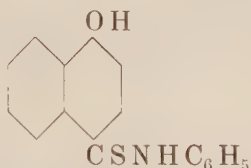
Ce travail était terminé lorsque furent publiés deux mémoires sur la condensation du phénylsénévol avec différents corps. Ceux de ces travaux qui avaient trait à mes recherches furent répétés.

Karrer¹ a obtenu, en condensant le phénylsénévol avec l' α -naphtol en présence d'acide chlorhydrique gazeux et de chlorure de zinc en solution étherée, un produit fondant à 206° dont l'analyse correspond à une thioanilide d'un acide 1-oxy-naphtoïque.

En m'inspirant de ce travail, j'ai exécuté l'essai suivant :

6^{gr},8 de phénylsénévol, 7^{gr},2 d' α -naphtol sont dissous dans 20 cc. d'éther absolu, on ajoute 2 gr. de chlorure de zinc anhydre. Dans cette solution refroidie, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique pendant environ deux heures. La solution se colore rapidement en brun, puis en vert. En laissant reposer le tout pendant la nuit, il se sépare une huile brun-vert qui est traitée par l'eau glacée. Il se forme une masse brun clair qui est cristallisée dans l'acide acétique. Cristaux jaunes fondant à 204-205°.

Cette méthode fournit très probablement la *thioanilide de l'acide 1-oxy-4-naphtoïque*, soit :



Le mélange du produit fondant à 204-205° avec celui fondant à 183° fond à 170°.

La solution alcaline du produit obtenu par la méthode de Karrer est incolore (Karrer, jaune), tandis que celle du produit obtenu par la méthode de Gattermann modifiée est jaune.

¹ Helv. XII, 556 (1929).

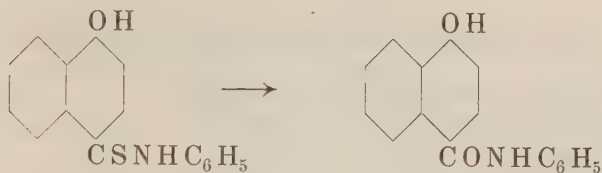
Il m'a paru utile de voir si, en appliquant la méthode de Karrer à la condensation du phénylsénévol avec le phénol, on obtiendrait un produit différent de celui que j'avais obtenu moi-même.

9^{gr},4 de phénol, 13^{gr},5 de phénylsénévol en solution dans 20 cc. d'éther absolu furent additionnés de 2 gr. de chlorure de zinc anhydre. Dans la solution refroidie, on fait passer un courant d'acide chlorhydrique pendant environ deux heures. On abandonne le tout pendant quarante-huit heures, puis on traite la masse par l'eau et le résidu est cristallisé dans l'acide acétique. Cristaux jaunes fondant à 163°.

On obtient donc le même produit par les deux méthodes.

Anilide de l'acide 1-oxy-4-naphtoïque.

Si à une solution alcoolique du produit obtenu par la méthode de Karrer on ajoute de l'oxyde de mercure précipité (obtenu en traitant une solution de chlorure mercurique par de l'hydroxyde de sodium) et qu'on chauffe, il se produit un précipité noir de sulfure de mercure. Après avoir filtré, on précipite l'anilide par un acide. Cristallisée dans l'alcool, elle fond à 144-145°.



0^{gr},1925 de subst. ont donné 9^{cc},5 N₂ (720 mm. 20°)

0^{gr},2540 de subst. ont donné 11^{cc},8 N₂ (720 mm. 20°)

C₁₇ H₁₃ O₂ N (263) calculé N 5,32 %

trouvé 5,4 %

5,3 %

Mayer et Mombour¹ ont condensé le phénylsénévol avec le phénol, la résorcine, l' α -naphtol, selon les méthodes de Gattermann et de Hoesch. (Agents condensateurs : chlorure d'aluminium et acide chlorhydrique avec chlorure de zinc.)

¹ B. 62, 1921 (1929).

Ils ont obtenu les mêmes corps que moi. Ils ont en outre établi la constitution des deux produits de condensation du phénylsénévol et de l' α -naphtol. Leurs conclusions s'accordent avec les miennes.

Corps nouveaux cités dans ce travail.

1. Thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque.
2. Anilide de l'acide 4-amino-benzoïque.
3. Thioanilide de l'acide 4-amino-benzoïque.
4. Ester S-méthylique de la thioanilide de l'acide anisique.
5. Thioanilide de l'acide 4-oxy-3-méthyl-benzoïque.
6. Thioanilide de l'acide 4-oxy-2-méthyl-benzoïque.
7. Thioanilide de l'acide 2-oxy-5-méthyl-benzoïque.
8. Thioanilide de l'acide 2-4-dioxy-benzoïque.
9. Thioanilide de l'acide 2-4-6-trioxy-benzoïque.
10. Thioanilide de l'acide 1-oxy-2-naphtoïque.
11. Thioanilide de l'acide 2-oxy-1-naphtoïque.
12. Anilide de l'acide 1-oxy-4-naphtoïque.

Corps obtenus par de nouvelles méthodes.

1. Anilide de l'acide 4-oxy-benzoïque.
 2. Anilide de l'acide 4-nitro-benzoïque.
 3. Thioanilide de l'acide anisique.
 4. Anilide de l'acide 1-oxy-2-naphtoïque.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
PREMIÈRE PARTIE. — Action du phénylsénévol sur les phénols mono-	
atomiques.	5
A. <i>Introduction.</i>	5
B. <i>Préparation de la thiocarbanilide et du phénylsénévol</i>	6
1. Préparation de la thiocarbanilide	6
2. Préparation du phénylsénévol.	7
C. <i>Action du phénylsénévol sur le phénol</i>	7
Thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque	7
1. Première preuve de la constitution de la thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque	8
Désulfuration de la thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque	8
Anilide de l'acide 4-oxy-benzoïque	9
2. Deuxième preuve de la constitution de la thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque	9
Préparation de l'acide 4-nitro-benzoïque.	10
Chlorure de l'acide 4-nitro-benzoïque	10
Anilide de l'acide 4-nitro-benzoïque	10
Anilide de l'acide 4-amino-benzoïque.	11
Thioanilide de l'acide 4-amino-benzoïque	12
Thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque	12
3. Méthylation de la thioanilide de l'acide 4-oxy-benzoïque	13
Introduction d'un groupe méthyle. Thioanilide de l'acide anisique	13
Introduction d'un second groupe méthyle. Ester S-méthyl-ique de la thioanilide de l'acide anisique	14
D. <i>Action du phénylsénévol sur les crésols</i>	15
1. Action du phénylsénévol sur l'ortho-crésol	15
Thioanilide de l'acide 4-oxy-3-méthyl-benzoïque	15
2. Action du phénylsénévol sur le méta-crésol	15
Thioanilide de l'acide 4-oxy-2-méthyl-benzoïque	15
3. Action du phénylsénévol sur le para-crésol	16
Thioanilide de l'acide 2-oxy-5-méthyl-benzoïque	16
DEUXIÈME PARTIE. — Action du phénylsénévol sur les phénols poly-	
atomiques.	16
1. Action du phénylsénévol sur la résorcine	16
Thioanilide de l'acide 2-4-dioxy-benzoïque	16
2. Action du phénylsénévol sur la phloroglucine	17
Thioanilide de l'acide 2-4-6-trioxy-benzoïque	17

	Pages
TROISIÈME PARTIE. — Action du phénylsénévol sur les naphols . . .	18
1. Action du phénylsénévol sur l' α -naphtol	18
Thioanilide de l'acide 1-oxy-2-naphtoïque	18
2. Action du phénylsénévol sur le β -naphtol.	19
Thioanilide de l'acide 2-oxy-1-naphtoïque	19
Note complémentaire	20
Anilide de l'acide 1-oxy-4-naphtoïque.	21
<i>Corps nouveaux cités dans ce travail</i>	22
<i>Corps obtenus par de nouvelles méthodes.</i>	22

